

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

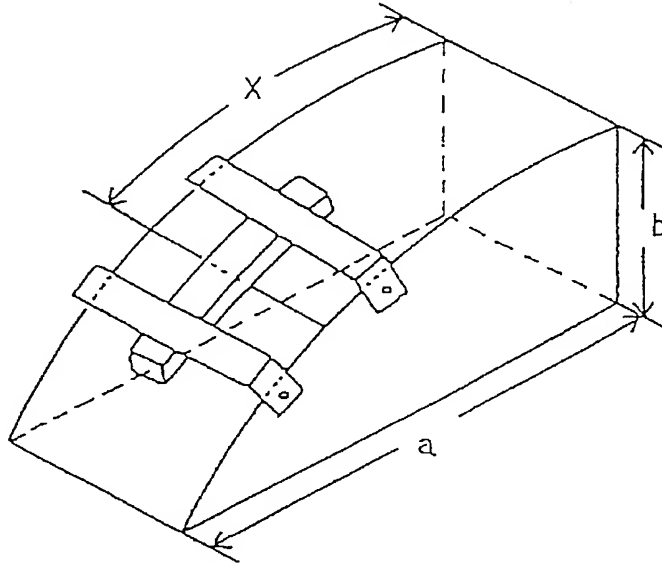
PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 01/10956 A1**

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **C08L 69/00**, 67/02, C08K 3/00 (NODERA, Akio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04749
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 14 日 (14.07.2000) (74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ:  
特願平11/220919 1999 年 8 月 4 日 (04.08.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野寺 明夫
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物



(57) Abstract: A polycarbonate resin composition in which flame retardancy has been imparted to a polycarbonate resin with halogen- and phosphorus-free compounds and which is excellent in impact resistance, rigidity, and chemical resistance while retaining excellent flame retardancy. The flame-retardant polycarbonate resin composition comprises 100 parts by weight of a resin composition consisting of (A) 1 to 99 wt.% polycarbonate and (B) 1 to 99 wt.% thermoplastic polyester, (C) 0.01 to 3 parts by weight of a polyfluoroolefin resin, and (D) 1 to 400 parts by weight of a polycarbonate/polyorganosiloxane copolymer and/or (E) 0.1 to 10 parts by weight of a functional silicone compound.

[続葉有]

WO 01/10956 A1



---

(57) 要約:

ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン、ノンリン化合物による難燃化において、優れた難燃性を維持しながら、耐衝撃性、剛性及び耐薬品性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

(A) ポリカーボネート 1 ～ 99 重量% 及び (B) 熱可塑性ポリエステル 1 ～ 99 重量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(C) ポリフルオロオレフィン樹脂 0.01 ～ 3 重量部、及び (D) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 1 ～ 400 重量部 及び/又は (E) 官能基含有シリコン化合物 0.1 ～ 10 重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

## 明 細 書

### ポリカーボネート樹脂組成物

#### 技術分野

本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ハロゲンやリンを含まず、少量の添加剤の含有によって優れた難燃性を示すとともに、耐衝撃性、剛性、熔融流動性及び耐薬品性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関する。

#### 背景技術

ポリカーボネート樹脂は、優れた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性などを有しており、OA（オフィスオートメーション）機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野、自動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂は、一般的に自己消火性樹脂ではあるが、OA機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

従来、ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上させるため、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし、近年、ポリカーボネート樹脂製品の安全性や廃棄・焼却時の環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化手法が市場より求められている。そこで、このような非ハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機

リン酸エステル化合物を使用したポリカーボネート樹脂組成物が提案されており、優れた難燃性が示されている。有機リン系難燃剤は可塑剤としての作用もあるため、これを使用した多くの難燃化手法が提案されている。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂を有機リン酸エステル化合物で難燃化するためには、該化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は成形温度が高く、熔融粘度も高い。このため、成形品の薄肉化、大型化に対応するためには、成形温度を更に高くする必要がある。この場合、有機リン酸エステル化合物は難燃性の付与という利点はあるものの、成形加工時の金型腐食やガスの発生など、成形環境や成形品外観の面で必ずしも十分でない場合がある。また、成形品が加熱下に置かれたり、高温高湿度下に置かれた場合の衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点が指摘されている。さらに、有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は熱安定性が不十分であることから、最近注目されているリサイクル適性に欠ける場合があるなどの問題点を残している。

一方、油やコピーインクが飛散する部品やグリース等を塗布する製品については、難燃性の他に耐薬品性も求められている。

このような市場要求に対して、ポリカーボネート樹脂にシリコーン化合物を配合することによって、燃焼時に有害なガスを発生することなく難燃性を付与する手法が提案されている。例えば、（１）特開平 1 0 - 1 3 9 9 6 4 号公報には特定の構造や分子量を有するシリコーン樹脂からなる難燃剤が開示されている。

また、（２）特開昭 5 1 - 4 5 1 6 0 号公報、特開平 1 - 3 1 8 0 6 9 号公報、特開平 6 - 3 0 6 2 6 5 号公報、特開平 8 - 1 2 8 6 8 号公報、特開平 8 - 2 9 5 7 9 6 号公報、特公平 3 - 4 8 9 4 7 号公

報などにおいてもシリコーン類を用いる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしながら、前者の（１）記載の手法では、難燃性のレベルはある程度優れた製品が得られるが、耐衝撃性が十分でない場合がある。後者の（２）記載の手法において、シリコーン類は難燃剤としての単独使用ではなく、耐ドリッピング性の改良を目的としての、例示化合物としての使用であったり、有機リン酸エステル化合物や周期律表第２族の金属塩などの他の難燃剤との併用を必須とするものである点において、前者とは異なるものである。しかしながら、（２）記載の難燃性ポリカーボネート樹脂においては、難燃剤含有に起因する成形性、物性の低下という別の問題点がある。

さらに、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体含有樹脂、及びフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンからなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が知られている（特開平８－８１６２０号公報）。この組成物はポリオルガノシロキサンの含有率が、少量のある特定範囲において優れた難燃性を示す。しかしながら、該組成物の難燃性は優れたものであるが、ポリカーボネート樹脂の特徴である耐衝撃性が低下する場合がある。

また、一般に耐薬品性を向上させるため、熱可塑性ポリエステルを配合することが知られている。例えば、特開平１１－１８１２６５号公報には、ポリカーボネート樹脂に、ポリエステル系樹脂、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、フッ素樹脂及びシリコーンを配合したポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この樹脂組成物は、押出機等、高熱中に置かれた場合の滞留熱安定性が不十分である場合があり、リサイクル適性に欠ける場合がある。

本発明は、上記現状の下でなされたもので、ポリカーボネート樹脂

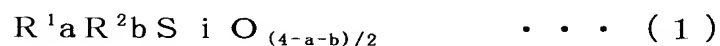
の非ハロゲン、非リン化合物による難燃化において、優れた難燃性を維持しながら、耐衝撃性、剛性、熔融流動性及び耐薬品性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 発明の開示

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に、熱可塑性ポリエステル、ポリフルオロオレフィン樹脂、及びポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体及び／又は特定のシリコン化合物を配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成し得ることを見出し本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

1. (A) ポリカーボネート 1 ～ 99 重量% 及び (B) 熱可塑性ポリエステル 1 ～ 99 重量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(C) ポリフルオロオレフィン樹脂 0.01 ～ 3 重量部、及び (D) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 1 ～ 400 重量部及び／又は (E) 官能基含有シリコン化合物 0.1 ～ 10 重量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物であって、前記 (D) 成分及び／又は (E) 成分由来のシリコン含有量が、ポリカーボネート組成物の 0.5 ～ 10 重量% であるポリカーボネート樹脂組成物。
2. さらに、(F) 無機充填剤 1 ～ 50 重量部を含有する上記 1 記載のポリカーボネート樹脂組成物。
3. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は官能基、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、 $a$  及び  $b$  は、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$  の関係を満たす数を示す。)

で表される基本構造を有する上記 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

4. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物において、官能基がアルコキシ基、ビニル基、水素基及びエポキシ基から選ばれる基である上記 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物において、官能基がメトキシ基又はビニル基である上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

6. (C) 成分のポリフルオロオレフィン樹脂が、フィブリル形成能を有する平均分子量 500,000 以上のポリテトラフルオロエチレンである上記 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

7. (A) 成分のポリカーボネートの粘度平均分子量が、15,000 ～ 20,000 である上記 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

8. (F) 成分の無機充填剤が、平均粒径 0.2 ～ 20  $\mu\text{m}$  のタルクである上記 2 ～ 7 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

9. 上記 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器のハウジングまたは部品。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐グリース性を評価する際に用いる、試験片を固定するための治具の斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

(A) ポリカーボネート

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する（Ａ）成分であるポリカーボネート（ＰＣ）としては、特に制限はなく種々のものを挙げることができる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、二価フェノールとホスゲンの反応、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートなどとをエステル交換させる反応により製造されたものを使用することができる。

二価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン〔ビスフェノールＡ〕、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロアルカン系化合物、ビス（４－ヒドロキシフェニル）オキシド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトンなどが挙げられる。

特に好ましい二価フェノールとしては、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン系化合物、特にビスフェノールＡを主原料としたものである。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどを挙げることができる。具体的には、例えば、ホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、



ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

(A) 成分のポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよい。分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)などが挙げられる。また、ポリカーボネート樹脂の分子量を調節するためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂などの共重合体を用いることができる。さらには、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000~50,000、好ましくは13,000~35,000、さらに好ましくは15,000~20,000である。この粘度平均分子量( $M_v$ )は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式にて算出するものである。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

#### (B) 熱可塑性ポリエステル

本発明の(B)成分である熱可塑性ポリエステルとしては、種々のものを使用することができる。特に、二官能性カルボン酸成分とアル

キレングリコール成分を重縮合して得られるポリエステル樹脂が好適である。ここで、二官能性カルボン酸成分及びアルキレングリコール成分として次のものを挙げることができる。

二官能性カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフトレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。これらの中ではテレフタル酸が好ましく、本発明の効果を損なわない範囲内で他の二官能性カルボン酸を併用することができる。それらは、例えば、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸である。これら、他のジカルボン酸成分の割合は全ジカルボン酸に対し一般に20モル%以内が好ましい。

次に、アルキレングリコール成分としては、特に制限はないが、具体的には、エチレングリコール、プロピレン-1, 2-グリコール、プロピレン-1, 3-グリコール、ブチレン-1, 4-グリコール、ブチレン-2, 3-グリコール、ヘキサレン-1, 6-ジオール、オクタレン-1, 8-ジオール、ネオペンチルグリコール、デカレン-1, 10-ジオールのような炭素数2~10を有する脂肪族ジオール等を用いることができる。中でも、エチレングリコール、ブチレングリコールが好適である。

(B) 成分の熱可塑性ポリエステルは、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下又は不存在下において通常の方法により製造することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートは、通常、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応せしめるか、またはジメチルテレフタレートのような低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換せしめて、テレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する第1

段階の反応と、該グリコールエステル及び／又はその低重合体をさらに重合せしめて重合度の高いポリマーとする第２段階の反応により製造される。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、（Ａ）成分のポリカーボネートに（Ｂ）成分の熱可塑性ポリエステルを配合することにより、樹脂組成物の熔融流動性と耐薬品性を向上させたものである。ここで、

（Ａ）成分と（Ｂ）成分の配合比は、（Ａ）ポリカーボネート１～９９重量％、好ましくは５０～９０重量％、（Ｂ）熱可塑性ポリエステル１～９９重量％、好ましくは１０～５０重量％である。

#### （Ｃ）ポリフルオロオレフィン樹脂

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、ポリフルオロオレフィン樹脂が、燃焼時の熔融滴下防止を目的に使用される。ここでポリフルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体である。たとえば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体等を挙げることがである。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）であり、その平均分子量は、５００，０００以上であることが好ましく、特に好ましくは５００，０００～１０，０００，０００である。ポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い熔融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）には特に制限はないが、例えば、ＡＳＴＭ規格において、タイ

プ 3 に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、テフロン 6-J (三井・デュポンフロロケミカル社製)、ポリフロン D-1、ポリフロン F-103、ポリフロン F-201 (ダイキン工業株式会社製)、CD076 (旭硝子フロロポリマーズ社製) 等を挙げることができる。

また、上記タイプ 3 に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロン F5 (モンテフルオス社製)、ポリフロン MPA、ポリフロン FA-100 (ダイキン工業社製) 等を挙げることができる。これらのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、あるいはアンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1~100 psi の圧力下、温度 0~200℃、好ましくは 20~100℃で重合させることによって得られる。

ここで、(C) 成分の含有量は、(A) 成分及び (B) 成分からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、0.01~3 重量部、好ましくは、0.05~1 重量部あるいは 0.05~2 重量部である。この量が少なすぎると、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分でなく、多すぎると、これに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性や成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL94 の V-0、V-1、V-2 などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記 (A) ~ (C) 成分に加え、(D) 及び／又は (E) 成分を含有する。

#### (D) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体

本発明の (D) 成分のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (以下 PC-ポリオルガノシロキサン共重合体と略記することがある。) は、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部からなる重合体である。PC-ポリオルガノシロキサン共重合体は、例えば、ポリカーボネートオリゴマーと、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサン (例えば、ポリジメチルシロキサン, ポリジエチレンシロキサン, ポリメチルフェニルシロキサン, ポリジフェニルシロキサンなど) とを、塩化メチレンなどの溶媒に溶解させ、ビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミンなどの触媒を用い、界面重縮合することにより製造することができる。

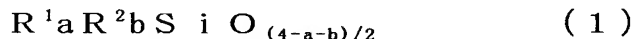
PC-ポリオルガノシロキサン共重合体のポリカーボネート部の重合度としては、3～100程度のものが好ましく用いられる。一方、ポリオルガノシロキサン部の重合度としては、2～500程度のものが好ましく用いられる。また、PC-ポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサンの含有量は、通常0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%の範囲である。(D) 成分のPC-ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量は通常5,000～100,000、好ましくは10,000～30,000である。なお、この粘度平均分子量は前記のポリカーボネートの場合と同様の方法で求めることができる。

(D) 成分は、(A) 成分及び (B) 成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、1～400重量部、好ましくは5～330重量部含有することができる。その量が少なすぎると、(E) 成分不含有系の場合、難燃性の向上効果が得ず、多すぎると、添加量に見合った効果がでない。

上記において、ポリカーボネート樹脂組成物が、(A)、(B)、(C)および(D)成分を含有する組成物である場合には、(D)成分の含有量は好適には、1～400重量部であり、更に好適には5～330重量部である。また、(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分を含有する組成物である場合においても、(D)成分の含有量は好適には、1～400重量部であり、更に好適には5～330重量部である

#### (E) 官能基含有シリコン化合物

本発明の(E)成分である官能基含有シリコン化合物は官能基を有する(ポリ)オルガノシロキサン類である。そして、下記一般式(1)



[ $R^1$ は官能基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$ ]

で表される基本構造を有する重合体、共重合体が好適に使用される。

ここで、 $R^1$ の官能基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基などを挙げることができる。これら中でも、アルコキシ基、水素基、ビニル基、エポキシ基が好ましく、メトキシ基、ビニル基が特に好ましい。 $R^2$ の炭素数1～12の炭化水素基としては、メチル基及びフェニル基を好ましく挙げることができる。また、上記a、b、 $a + b$ の好適な範囲はそれぞれ、 $0.2 \leq a \leq 2.5$ 、 $0 \leq b \leq 2.5$ 、 $0.2 \leq a + b \leq 3$ である。

(E)成分として、複数の異なる官能基を有するシリコン化合物を用いたり、異なる官能基を有するシリコン化合物を2種以上併用

することもできる。

この官能基含有シリコーン化合物は、上記の基本構造において、官能基 ( $R^1$ ) / 炭化水素基 ( $R^2$ ) が、通常 0.1 ~ 3、好ましくは 0.3 ~ 2 程度のものである。

(E) 成分の官能基含有シリコーン化合物は液状物、パウダーなどであるが、熔融混練において分散性の良好なものが好ましい。好ましいものとしては、例えば、室温での粘度が 10 ~ 500, 000 c s t 程度の液状のものを例示できる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物にあっては、液状の (E) 成分を用いた場合においても、該成分が組成物中に均一に分散するとともに、成形時や成形品の表面にブリードすることが少ないという特徴がある。

この官能基含有シリコーン化合物は、(A) 成分及び (B) 成分からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.2 ~ 5 重量部、あるいは 2 ~ 5 重量部含有することができる。その量が 0.1 重量部未満の場合、(D) 成分を含有しない組成物においては難燃性の向上効果がでず、10 重量部を超える量を配合しても、量に見合った効果がでない。

上記において、ポリカーボネート樹脂組成物が、(A), (B), (C) および (E) 成分を含む組成物である場合には、(E) 成分の含有量は好適には、0.2 ~ 5 重量部であり、更に好適には 0.5 ~ 5 重量部である。また、(A), (B), (C), (D) および (E) 成分を含む組成物である場合においても、(E) 成分の含有量は好適には、0.2 ~ 5 重量部であり、更に好適には 0.5 ~ 5 重量部である。

なお、本発明においては、(D) 及び／又は (E) 成分由来のシリコーン含有量がポリカーボネート樹脂組成物の 0.5 ~ 10 重量%に

なるように調整するのが好ましい。さらに好ましくは0.7～5重量%である。0.5重量%未満であると、難燃性の向上効果が小さい場合があり、10重量%を超えると、耐衝撃性や耐熱性が低下してしまう場合がある。ここで、(D)及び／又は(E)成分由来のシリコン含有量とは、(D)及び／又は(E)成分中のポリオルガノシロキサン含有量である。

#### (F) 無機充填剤

本発明においては、上記(A)～(C)成分、及び(D)及び／又は(E)成分を含有させることによって、その目的を達成することができる。そして、成形品の剛性と難燃性をさらに向上させることを目的として、(F)無機充填剤を存在させることができる。

ここで、無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状充填剤であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを好適に用いることができる。また、タルクなどの板状無機充填剤の平均粒径は0.1～50 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは、0.2～20 $\mu$ mである。これら無機充填剤、特にタルクを含有させることにより、剛性が更に向上するのに加えて、官能基含有シリコン化合物の配合量を減少させることができる場合がある。

ここで、(F)成分の無機充填剤の含有量は、(A)及び(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは、2～30重量部である。その量が少なすぎると、目的とする剛性、難燃性の更なる改良効果が十分でない場合があり、多すぎると、耐衝撃性、溶融流動性が低下する場合がある。この含有量は、成形品



の厚みや樹脂の流動特性など、成形品の要求性状と要求される成形性を考慮して適宜決定することができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、上記の成分に加え、更に耐衝撃性を向上させるために、エラストマーを添加することができる。エラストマーとしては、好適には、コア・シェルタイプのエラストマーを挙げることができる。また、添加量は、好適には、(A)成分と(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、0.5～10重量部である。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、上記の成分とともに、熱可塑性樹脂に常用される添加剤成分を必要により含有させることができる。このような添加剤成分としては、例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体等の永久帯電防止性能付与剤、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤（耐候剤）、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）等が挙げられる。これら添加剤成分の配合量は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

次に、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造する方法について説明する。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分(A)～(E)を上記割合で、さらに必要に応じて、(F)成分などの各種任意成分を適当な割合で配合し、溶融混練することにより製造することができる。このときの配合および溶融混練は、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いるという方法で行うことができる。溶融混練の際の加熱温度

は、通常 240～300℃の範囲で適宜選択される。この熔融混練としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機を用いる形式が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、マスターバッチとして添加することもできる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、熔融混練後、造粒して得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などの成形法を採用して各種成形品を製造することができる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、射出成形法、射出圧縮成形法による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。ここで、射出成形方法を用いる場合、成形品外観の改良、特にヒケ防止のため、あるいは軽量化のために、ガス注入射出成形法を採用することができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、高度の難燃特性である UL94 の V-0 (1.5mm) 又は V-1 (1.5mm) の規格を満足することができる。このため、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を使用して得られた成形品は、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジングや部品、さらには、自動車部品など他の分野に好適に用いることができる。

以下、本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

#### 実施例 1～5 及び比較例 1～4

第 1 表に示す割合で各成分を配合（全て重量部で示す。）し、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械社製）に供給し、

280℃で熔融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、オクタデシル-3-（3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）0.2重量部およびアデカスタブC（旭電化工業社製、ジフェニル-（2-エチルヘキシル）ホスファイト）0.1重量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、120℃で12時間乾燥した後、成形温度270℃、金型温度80℃で射出成形して試験片を製造した。そして、この試験片を用いて樹脂組成物の性能を各種試験によって評価した。その結果を第1表に示す。

なお、用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

（A）ポリカーボネート

PC-1：ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、タフロン A1900（出光石油化学社製）、MI=20g/10分（300℃、1.2kg荷重）、粘度平均分子量=19,000

（B）熱可塑性ポリエステル

PET：ポリエチレンテレフタレート、ダイヤナイトMA523（三菱レイヨン製社製）

PBT：ポリブチレンテレフタレート、タフペットN1000（三菱レイヨン）

（C）ポリフルオロオレフィン樹脂

PTFE：CD076（旭硝子フロロポリマーズ社製）、平均分子量300万

（D）ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体

PC-PDMS：ビスフェノールAポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン（PDMS）共重合体、MI=45g/10分（300℃、

1. 2 k g 荷重)、PDMS鎖長 ( $n$ ) = 30、PDMS含有量 = 4重量%、粘度平均分子量 = 20,000 [特開平8-81260号公報の製造例3-1 ( $A_1$ ) により製造されたもの]

(E) 官能基含有シリコン化合物

シリコン-1: ビニル基メトキシ基含有メチルフェニルシリコン、KR219 (信越化学工業社製)、粘度 = 18 c s t (23℃)、前記一般式 (1) における、 $R^1/R^2 = 0.67$ 、 $a = 1$ 、 $b = 1$ 。

5

シリコン-2: メトキシ基含有ジメチルシリコン、KC-89 (信越化学工業社製)、粘度 = 20 c s t (23℃)、前記一般式 (1) における、 $R^1/R^2 = 1.0$ 、 $a = 1$ 、 $b = 1$

シリコン-3: ジメチルシリコン (比較)、SH200 (東レダウコーニング社製)、粘度 = 350 c s t (23℃)

(F) 無機充填剤

タルク: FFR (浅田製粉社製)、平均粒径 = 0.7  $\mu$  m

(G) その他成分

エラストマー: コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体、メタブレンS2001 (三菱レイヨン社製)

[性能評価方法]

(1) 溶融流動性

MI (メルトインデックス): JIS K7210に準拠。300℃、1.2 k g 荷重

(2) IZOD (アイゾット衝撃強度)

ASTM D-256に準拠、23℃ (肉厚1/8インチ)、単位: k J / m<sup>2</sup>

(3) 曲げ弾性率

A S T M D - 7 9 0 に準拠（試験条件等：23℃、4mm）、単位：M P a

#### （４）耐グリース性

耐薬品性評価法（1／4楕円のよる限界歪み）に準拠した。

図1（斜視図）に示す、1／4楕円の面に試験片（厚み＝3mm）を固定し、試験片にアルバニアグリース（昭和シェル石油社製）を塗布し、48時間保持した。クラックが発生する最小長さ（X）を読み取り、下記の式より限界歪み（％）を求めた。

$$\text{限界歪み（％）} = \frac{b}{2a^2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{a^2} - \frac{b^2}{a^4} \right) X^2 \right]^{-3/2} \cdot t$$

上記において t は試験片の厚みを表す。

#### （５）難燃性

U L 9 4 燃焼試験に準拠（試験片厚み：1.5mm）

#### （６）滞留熱安定性（300℃／20分）

前記ペレットを前記と同様にして射出成形し、角板を成形した。その際、射出成形機〔東芝機械社製：100EN〕のシリンダー温度をフラット（即ち、シリンダー内の温度を同一温度に設定）とし、外形寸法が80mm×80mmで、肉厚が3.2mmの角板を成形した。この成形条件で、通常成形を10ショット行い、ついで計量終了後、熔融樹脂をシリンダー内に20分間放置した。その後、1ショット目の成形品について、その外観を目視にて評価した。

第1表において、「問題なし」とは、通常ショット品と比較した場合に目視では色調の違いが認められず、また、シルバーの発生も認められない状態をいう。また、「シルバー」とは、成形時にガスが発生

して、成形品の表面にスジが形成された状態をいう。

第 1 表 - 1

			実施例 1	比較例 1	比較例 2
配 合 割 合	(A)	PC-1	85	85	100
	(B)	PET	15	15	—
		PBT	—	—	—
	(C)	PTFE	0.5	0.5	0.5
	(D)	PC-PDMS	—	—	—
	(E)	シリコン 1	4	—	4
		シリコン 2	—	—	—
		シリコン 3	—	—	—
	(F)	タルク	—	—	—
	(G)	エラストマー	—	—	—
全シリコン量[重量%]			4.0	0	4.0
評 価	(1) 熔融流動性: MI[g/10分]		35	33	22
	(2) IZOD 衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]		45	35	15
	(3) 曲げ弾性率 [MPa]		2300	2300	2400
	(4) 耐グリース性 (限界応力)		1.6 ≤	1.6 ≤	0.5
	(5) 難燃性 (1.5mm)		V-0	V-2 out	V-0
	(6) 滞留熱安定性 (外観)		問題なし	問題なし	問題なし

第 1 表 - 2

			比較例3	比較例4	実施例2
配 合 割 合	(A)	PC-1	85	85	85
	(B)	PET	15	15	15
		PBT	—	—	—
	(C)	PTFE	—	0.5	0.7
	(D)	PC-PDMS	—	—	33
	(E)	シリコン1	4	—	2.7
		シリコン2	—	—	—
		シリコン3	—	4	—
	(F)	タルク	—	—	—
	(G)	エラストマー	—	—	—
全シリコン量[重量%]			4.0	4.0	3.0
評 価	(1) 熔融流動性: MI[g/10分]		35	35	30
	(2) IZOD 衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]		45	40	55
	(3) 曲げ弾性率 [MPa]		2300	2300	2300
	(4) 耐グリース性 (限界応力)		1.6 ≤	1.6 ≤	1.2
	(5) 難燃性 (1.5mm)		V-0	V-2 out	V-0
	(6) 滞留熱安定性 (外観)		問題なし	問題なし	問題なし

第 1 表 - 3

			実施例3	実施例4	実施例5	比較例5
配 合 割 合	(A)	PC-1	60	60	60	85
	(B)	PET	40	40	—	15
		PBT	—	—	40	—
	(C)	PTFE	2.0	1.2	0.6	0.5
	(D)	PC-PDMS	300	300	100	
	(E)	シリコン1	—	—	—	
		シリコン2	—	—	4	
		シリコン3	—	—	—	0.3
	(F)	タルク	—	40	20	
	(G)	エラストマー	—	—	10	
パーフルオロブタンスルホン酸カリウム			—	—	—	0.2
全シリコン量[重量%]			3.0	2.7	3.5	0.3
評 価	(1)溶融流動性:MI[g/10分]		28	26	38	40
	(2)IZOD衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]		60	15	40	15
	(3)曲げ弾性率 [MPa]		2400	3700	3400	2500
	(4)耐グリース性 (限界応力)		1.0	1.4	1.6 $\leq$	1.6 $\leq$
	(5)難燃性 (1.5mm)		V-1	V-0	V-0	V-2
	(6)滞留熱安定性(外観)		問題なし	問題なし	問題なし	シルバー

第 1 表から下記のこと示される。

- (i) (D) 成分と (E) 成分がない比較例 1 においては、難燃性に劣る。
- (ii) (B) 成分がない比較例 2 においては、溶融流動性及び耐グリース性に劣る。
- (iii) (C) 成分がない比較例 3 においては、難燃性に劣る。
- (iv) シリコン化合物として、一般のシリコン化合物を使用した比較例 4 においては、難燃性に劣る。
- (v) パーフルオロブタンスルホン酸カリウムを添加した比較例 5 においては、衝撃強度が低下し、滞留熱安定性も劣る。



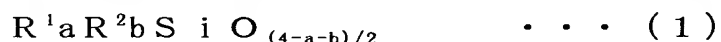
### 産業上の利用可能性

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ハロゲンやリンを含まず、かつ少量の添加剤の含有ですぐれた難燃特性が得られ、また耐衝撃性、剛性、熔融流動性及び耐薬品性に優れる。このため、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を用いた成形品は、OA機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器のハウジング又は部品、さらには自動車部品などに好適に使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) ポリカーボネート 1 ～ 99 重量% 及び (B) 熱可塑性ポリエステル 1 ～ 99 重量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、  
 (C) ポリフルオロオレフィン樹脂 0.01 ～ 3 重量部、及び (D) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 1 ～ 400 重量部 及び/又は (E) 官能基含有シリコーン化合物 0.1 ～ 10 重量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物であって、(D) 成分及び/又は (E) 成分由来のシリコーン含有量が、ポリカーボネート組成物の 0.5 ～ 10 重量% であるポリカーボネート樹脂組成物。
2. さらに、(F) 無機充填剤 1 ～ 50 重量部を含有する請求の範囲第 1 項記載のポリカーボネート樹脂組成物。

3. (E) 成分の官能基含有シリコーン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は官能基、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、 $a$  及び  $b$  は、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$  の関係を満たす数を示す。)

で表される基本構造を有する請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

4. (E) 成分の官能基含有シリコーン化合物において、官能基がアルコキシ基、ビニル基、水素基及びエポキシ基から選ばれる基である請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5. (E) 成分の官能基含有シリコーン化合物において、官能基がメトキシ基又はビニル基である請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

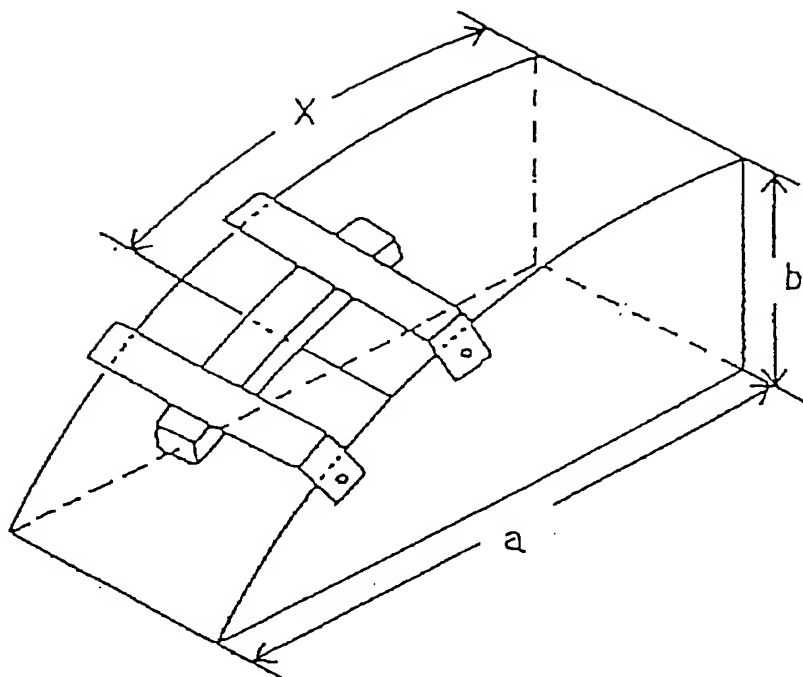
6. (C) 成分のポリフルオロオレフィン樹脂が、フィブリル形成能を有する平均分子量 500,000 以上のポリテトラフルオロエチレンである請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

7. (A) 成分のポリカーボネートの粘度平均分子量が、15,000～20,000 である請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

8. (F) 成分の無機充填剤が、平均粒径 0.2～20  $\mu\text{m}$  のタルクである請求の範囲第 2 項～第 7 項のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

9. 請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器のハウジングまたは部品。

第1図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08L67/02, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-C08L69/00, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y1	JP, 59-176345, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 05 October, 1984 (05.10.84), Claims; page 1, lower right column, line 16; page 3, upper left column, line 12 (Family: none)	1-9
Y2	EP, 902060, A2 (NEC CORPORATION), 17 March, 1999 (17.03.99), Claims, Column 33 & JP, 10-139964, A	1-9
Y2	EP, 692522, A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 17 January, 1996 (17.01.96), Claims, page 2, line 12; page 2, line 22 & JP, 8-81620, A & US, 60001929, A	1-9
Y2	JP, 11-199767, A (Teijin Chem. Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; Column 31 (Family: none)	2-9
Y2	JP, 11-181268, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Columns 38, 40 (Family: none)	2-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 October, 2000 (10.10.00)

Date of mailing of the international search report  
17 October, 2000 (17.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/04749

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y2	JP, 8-239565, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; Columns 41, 42 (Family: none)	2-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08L69/00, C08L67/02, C08K3/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08L67/00-C08L69/00, C08K3/00-13/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y1	JP, 59-176345, A (三菱瓦斯化学株式会社) 5. 10 月. 1984 (05. 10. 84), 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第16行目, 第3頁左上欄第12行目, (ファミリーなし)	1-9
Y2	EP, 902060, A2 (NEC CORPORATION) 1 7. 3月. 1999 (17. 03. 99), Claims, 第33 欄 & JP, 10-139964, A	1-9
Y2	EP, 692522, A2 (IDEMITSU PETROCHE	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	10. 10. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 油科 壮一
		4 J 2941 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	MICAL CO., LTD.) 17. 1月. 1996 (17. 01. 96), Claims, 第2頁第12行目, 第2頁第22行目 & JP, 8-81620, A & US, 60001929, A	
Y 2	JP, 11-199767, A (帝人化成株式会社) 27. 7月. 1999 (27. 07. 99), 特許請求の範囲, 第31欄, (ファミリーなし)	2-9
Y 2	JP, 11-181268, A (鰐淵化学工業株式会社) 6. 7月. 1999 (06. 07. 99), 特許請求の範囲, 第38欄, 第40欄, (ファミリーなし)	2-9
Y 2	JP, 8-239565, A (出光石油化学株式会社), 17. 9月. 1996 (17. 09. 96), 特許請求の範囲, 第41欄, 第42欄, (ファミリーなし)	2-9